

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227846

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 21/16

A 8017-4G

35/04

3 0 1 P 8516-4G

M 8516-4G

35/06

D 8516-4G

37/02

3 0 1 M 8516-4G

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-124394

(22) 出願日 平成3年(1991)4月30日

(31) 優先権主張番号 5 1 6 7 0 5

(32) 優先日 1990年4月30日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 ジョージ・ダニエル・フォーサイス

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19350ラ
ンデンバーグ・グレンロード・ボックス
277エイ・アールデイ1

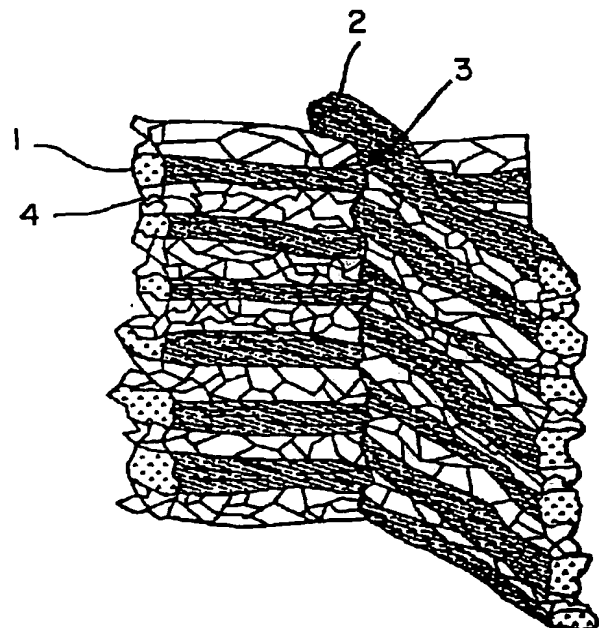
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱衝撃耐性セラミツク蜂の巣状構造体

(57) 【要約】

【構成】 主としてコージライト、ムライトおよびコランダム形状の SiO_2 、 Al_2O_3 および MgO を含有しておりそして広範な微細亀裂を有するセラミック蜂の巣状構造体。

【効果】 該構造体は高い熱衝撃耐性を与え、そしてそれは触媒用基質として有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有する硬質セラミック構造体であり、該構造体は本質的に約20-40重量%の SiO_2 、約3-6重量%の MgO および約54-77重量%の Al_2O_3 からなっており、該酸化物類は約50-約90%の合計重量結晶性物質および残りの量の非晶質物質として存在しているが実質的に連続的非晶質繊維ではなく、該結晶性物質は約15-40%の合計重量コージライト、約15-35%の合計重量コランダム、および約10-30%の合計重量ムライトであり、全体にわたり微細亀裂を示している構造体。

【請求項2】 触媒でコーティングされている請求項1記載の構造体から本質的に構成されている、触媒担体。

【請求項3】 別個のガラス繊維を複数層に積層することにより予備成型体を製造して、一層中の繊維をほぼ平行にさせ且つ隣接層中の繊維と交差させそして別層中の繊維をほぼ平行にし且つ整列させて該予備成型体中に溝を規定し、該予備成型体をアルミナおよびアルミナ先駆体の混合物を用いて湿らせ、そしてその湿らせた予備成型体を加熱して別層中の平行繊維および隣接層中の交差繊維により規定されている空間をガラス繊維とアルミナとの相互作用により生じたセラミック物質で実質的に充填することからなる、構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有するセラミック構造体を製造する方法。

【請求項4】 別個のアルミナ繊維を複数層に積層することにより予備成型体を製造して、一層中の繊維をほぼ平行にさせ且つ隣接層中の繊維と交差させそして別層中の繊維をほぼ平行にし且つ整列させて該予備成型体中に溝を規定し、該予備成型体をマグネシア原料を含有している水性シリカ源を用いて湿らせ、そしてその湿らせた予備成型体を加熱して別層中の平行繊維および隣接層中の交差繊維により規定されている空間をシリカとアルミナの相互作用により生じたセラミック物質で実質的に充填することからなる、構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有するセラミック構造体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 本発明は、高い熱衝撃耐性を有するセラミック構造体に関するものである。

【0002】 多くの電気事業会社は、ピーク需要時または他の発電装置の緊急停止時における使用のために用意されているガス-燃焼型発電機を保有している。そのような発電機は、天然ガスを燃焼させる燃焼区域中に空気を強制的に送るための大きなコンプレッサーを使用している。生成する加熱された燃焼生成物を使用して、発電用タービンを駆動させる。

【0003】 最も熱い天然ガス炎温度は、環境的観点か

ら異議のある窒素酸化物を生じるのに充分なものである。窒素酸化物を除去するための全排気流の処理には非常に費用がかかる。一方法は天然ガスを触媒を用いて燃焼させる方法であり、それにより燃焼温度を窒素酸化物を生じないような基準にまで減少させることができる。しかしながら、触媒用の担体構造体は約1260℃という触媒作用を受けるガス燃焼温度に耐えられなければならない。しかも発電機を開始および停止させる時に生じる熱衝撃の繰り返しサイクルにも耐えられなければならない。そのような発電機の停止時には、ガス供給は停止されるが、圧縮空気は燃焼室中に流れ続けて、触媒担体を非常に急速に冷却させる。そのような状況下での触媒担体構造体は0.02-0.1秒間だけの間に1260-300℃という典型的な温度変化を受けることがあるかもしれない。

【0004】 過酷な熱衝撃に耐える必要の他に、触媒担体構造体は下向き流タービン羽根を損傷させるような方法で破壊してはならない。従って、望ましいセラミック構造体は破壊を伴わずに非常に過酷な温度変動に耐えられるだけではなく、それが破壊した場合には小さく非常に脆いすなわち無害な粒子に破壊されなければならない。

【0005】 触媒担体としてのセラミック蜂の巣状構造体の使用は米国特許4,092,194の技術中で知られており、そして米国特許3,986,528は繊維が交差する点において互いに結合されているセラミック繊維の複数層からなる管を記載している。これらの管を製造するために使用される物質にはアルミナまたはアルミナ先駆体およびSガラスが含まれているため、これらの物質の反応生成物も存在しているかもしれない。これらの構造体は離れていない溝を有しているが、それらは糸の交差点の間で相互連結している。部分的焼結ガラス-セラミック繊維からなる同様な構造体を開示している米国特許3,949,109も参照のこと。

【0006】 他の参考文献は押し出し成形されたセラミック蜂の巣形を開示している。例えば、主としてコージライトの形状である SiO_2 、 Al_2O_3 および MgO からなるセラミック構造体を記載している米国特許4,869,944を参照のこと。該構造体は微細亀裂を有しており、それは熱膨張の吸収を助けその結果として熱衝撃耐性に寄与すると述べられている。他の押し出し成形または成形された構造体は米国特許4,069,157中に教示されている。この特許は構造体の製造用に使用できる別の物質としてアルミナ、ムライトおよびコージライトを挙げているが、該構造体は300℃という比較的低温において使用できると述べている(2欄、3行)。米国特許3,255,027は、アルミナから製造された蜂の巣状物体を含むことができ(4欄、61行)そして例えばシリカおよびムライトの如き他の成分類も含むことのできる耐火性構造体を教示している。例えばシリカ

3

およびムライトの如き成分類を多分含んでいるであろうアルミナ耐火物を開示している他の一般的に適用される特許は、米国特許3,311,488、3,298,842および3,244,540である。

【0007】どの参考文献も上記の過酷な条件にかなうセラミック構造体は教示していない。さらに、これらの参考文献の一体成形または押し出し成形構造体はそれらの破損時には大きい片に破壊するためタービン羽根を損傷させる危険がある。

【0008】

【発明の要旨】本発明は、上記の過酷な条件に耐えられる硬質セラミック構造体を提供するものである。該構造体は、構造体全体中の全ての道を通る実質的に離れている溝を有している。構造体の化学的組成は約20-40%の SiO_2 、約3-6%の MgO および約54-77%の Al_2O_3 であり、ここで全ての百分率は重量によるものである。これらの酸化物は50-90%が結晶性物質として存在しており、残りは非晶質である。構造体はガラス繊維を使用して製造されるが、実質的にはガラス繊維は完成構造体中には残存していない。結晶含有量は、約15-40%のコージライト、15-35%のコランダムおよび10-30%のムライトである。これらは、非晶質成分を含む構造体の合計重量を基にした重量%である。該構造体は微細亀裂を全体的に示している。

【0009】好適態様では、構造体は25-30%の SiO_2 、4-5%の MgO および60-70%の Al_2O_3 からなっており、該物質の約75-80%は結晶形で存在しており、25-30%はコージライトであり、25-30%はコランダムであり、そして20-30%はムライトである。好適な構造体は実質的に平面形である。一態様では、構造体は約2インチの厚さでありそして5、6フィートの幅を有している。溝は構造体の最小寸法中を完全に通過している。

【0010】これらの構造体は、最初にガラス繊維の予備成型体を製造することにより、製造される。Sガラスとして知られているガラス繊維が好ましく、その理由はそれは高温性能を妨害するホウ素化合物を含有していないからである。予備成型体は、ガラス繊維層を各層中の繊維が互いに平行であり且つ隣接層中の繊維と相互交差しておりそして別層中の繊維と平行であるように重ねることにより、製造される。別層中の繊維を互いに整列させて、予備成型体全体に溝を規定させる。好適態様では、溝は長方形であり、そしてより好適には四角形である。予備成型体をアルミナ先駆体溶液中のアルミナの分散液を用いて湿らせ、そして加熱して、別層中の平行繊維と隣接層中の相互交差繊維により規定されている空間にアルミナを充填させる。充分高い加熱温度において、好適には少なくとも1380℃において、ガラスが熔融しそしてガラス中のシリカおよびマグネシアがコーティング物質中のアルミナと組み合わせられてコージライトお

4

よびムライトを生成する。実質的には連続的ガラス繊維は残らないが、生じた構造体中の溝壁はもとのまま残るため溝間に実質的な相互連結はない。

【0011】溝壁の結晶性物質はガラスおよびアルミナの相互作用の結果であるため、予備成型体中のガラス繊維層に対応する最終的構造体の各部分は溝方向において組成勾配を示し、 SiO_2 濃度はガラス繊維の最初の位置に最も近い領域で比較的高く、そしてガラス繊維の位置からの距離が増加するにつれて減少する。 Al_2O_3 濃度は SiO_2 濃度が高いと低くなり、そして SiO_2 濃度が低いと高くなる。

【0012】本発明は、触媒でコーティングされた上記のセラミック構造体も包括している。

【0013】

【発明の詳細な記載】本発明において有用なガラス繊維は実質的にホウ素化合物を含んでいない。それらはオーエンスーコーニングからS-ガラスまたはS-2ガラス繊維という名称で市販されている。予備成型体中の繊維寸法および配置は、最終的生成物中の単位面積の溝当たりの希望される数を規定するように、選択される。隣接層中の繊維と交差している平行繊維の積層に関する以上の記載の意味は別法としてのガラス繊維のマットまたは織物スクリーンの使用も包含しており、そこでは各繊維は連続的に交差している繊維の上下を交互に通っている。そのようなスクリーンを積層しそして整列させて、個別繊維の配列の代わりに繊維予備成型体を製造することもできる。そのようなスクリーンもしくはマットまたは個別繊維を、スクリーンもしくはマットを一緒にして予備成型体を製造する前に、アルミナ混合物を用いて湿らせることもできる。特許が請求されている構造体の製造方法を記載するために使用されている語の意味は、製造前に予備成型体を湿らせることまたは予備成型体の製造用に使用される成分類を湿らせることのいずれかを包含している。

【0014】繊維の層整列により予備成型体を製造しようとする場合には、例えば米国特許4,867,825中に記載されている如き機械を使用して繊維層を重ねることができ。

【0015】本発明の方法で有用なアルミナは、アルコアから等級A-16アルファアルミナ粉末として市販されている。アルミナ先駆体は可溶性の塩基性アルミニウム塩類である。適当なアルミナ先駆体溶液は、レハイス・ケミカル・カンパニーから販売されている。それは「クロロヒドロール」アルミニウムクロロハイドレート溶液として知られている。アルミナと水の混合物を製造し、そしてpHを塩酸を用いて1以下に調節する。クロロヒドロールを少量の MgCl_2 と共に混合物に加え、混合物を攪拌しそして加熱してクロロヒドロールを重合させる。攪拌時間および温度は厳密なものではない。約60℃の温度における一夜の攪拌で充分である。

【0016】予備成型体をアルミナ混合物でコーティングするためには、予備成型体を単に混合物中に浸す。予備成型体を混合物中である時間、例えば45分間、そのままにしておいて確実に完全に湿らせる。次に予備成型体をアルミナ混合物から取り出しそして自然に排水させる。一方、アルミナ混合物を予備成型体上に噴霧させることも満足のいく方法である。繊維の均一なコーティングを確実にするために、排水中に湿った予備成型体を時々回転させたりまたは傾けることが必要となるかもしれない。別層中の平行繊維間の空間は充填されるが同一層中の繊維間の空間は充填されないようにし、それにより構造体中の離れている非-相互連結溝を規定するように、コーティングを実施すべきである。溝間にある程度の相互連結が存在しているような一部があることは許容できるが、一般的にはこれらの相互連結は使用時の構造体破壊をもたらし得る欠陥となるためそれらは最少にすべきである。「実質的に離れている溝」という語の意味は、溝間の相互連結が構造体の操作性が損なわれないほど充分小さいものであるかまたは充分数の少ないものであるような構造体を記載している。本発明の方法により、別層中の繊維間の空間の1%以下がセラミック物質が未充填であるような構造体を製造することが可能となる。

【0017】コーティングされた予備成型体を次に乾燥する。室温における約10時間にわたる乾燥で一般的には充分である。ガラス繊維上の満足のいくコーティングを得るためには、コーティングおよび乾燥段階を数回繰り返すことが必要となることもある。次に乾燥されたコーティング予備成型体を加熱する。典型的な加熱サイクルでは、炉の温度は最高温度に達するまで毎分10℃の速度で高められる。好適な最高温度は約1380℃である。最高温度は1-2時間にわたり保たれ、その後、炉の温度を温度が800℃以下になるまで毎分約10℃の速度で低下させる。最高温度および時間は、ムライトおよびコージライトを製造するための SiO_2 、 MgO および Al_2O_3 の相互作用を可能にするのに充分なものでなければならない。ここで使用されているコージライトという語の意味は、コージライトと同じ化学的組成を有しているが形態学的に僅かに異なっている結晶性物質であるインディアライトも包含している。

【0018】相互作用が起きるにつれて、予備成型体を製造するために使用されるガラス繊維中に最初に存在している SiO_2 および MgO がガラス繊維位置から離れて泳動するが、それらの濃度はそれらの最初の位置近くほど高くなりそしてそれらの最初の位置からの距離が増加するにつれ低くなる。従って、最終的構造体は組成全体にわたり均一ではなく、予備成型体中のガラス層に対応する層を有するであろう。

【0019】ある位置では SiO_2 がその最初の位置から完全に流動または泳動しそして繊維の最初の位置に

対応する溝の壁の内部に穴が存在することができる。穴はセラミック物質により包囲されておりそして隣接している溝間の相互連結がないため、これは構造体の欠陥ではない。

【0020】それぞれが異なる熱膨張係数を有しているムライト、コージライトおよびコランダム結晶の生成が、構造体中の微細亀裂の生成をもたらす。これらの微細亀裂は結晶境界に沿ってそして単独相だけを有する領域内で生成する。これらの微細亀裂は熱衝撃により生じる応力を吸収する。さらに、層が一般的には溝と垂直であるような構造体の積層性質は水と平行である亀裂の生成または伝播を制止する傾向がある。溝と垂直に走行している亀裂は溝に沿っている亀裂より構造破壊をもたらさないようである。

【0021】本発明の構造体は広範に微細亀裂しているため、それらは比較的弱くそして非常に脆い。破壊時には、構造体は容易に崩壊して非常に小さい粉末状粒子となり、それらは構造体と共に使用されている例えばタービンの如き装置に対する損傷の兆候を与えない。

【0022】図1は、本発明の比較的大きい構造体から破壊された物質の小部分を示している。ガラスおよびアルミナの相互作用から生じるセラミック物質1および2が予備成型体中のガラス繊維の最初の位置を示している。そのような繊維は隣接層中にありそして互いに3のところで交差している。このセラミック物質1および2は主として最初の繊維軸に沿って微細亀裂を示している。予備成型体の別層中の平行ガラス繊維の位置間の空間を充填しているセラミック物質4はむしろ大きい塊状部分中に微細亀裂を示している。図面中で説明できないことは、上記で論じられている各層中の組成勾配である。実際に、ガラスから誘導された物質とアルミナから誘導された物質の間にははっきりした境界線はない。最終的組成は、アルミナ全体中へのガラス成分の溶融および拡散並びにアルミナとの相互作用の結果である。

【0023】上記の如き本発明の構造体の製造方法の記載は、 SiO_2 源としてガラス繊維をそしてアルミナ源としてアルミナーアルミナ先駆体混合物を同定している。しかしながら、上記の方法におけるガラス繊維の代わりに例えば米国特許3,808,015中に記載されている如きアルミナ繊維で置換しそしてアルミナーアルミナ先駆体混合物を例えば市販のシリカゾルの如きシリカ源もしくは例えば珪酸溶液の如きシリカ先駆体または両者の混合物で置換することにより、本発明の構造体を製造することもできる。

【0024】本発明の構造体は、当業界で公知の技術により、触媒または触媒含有粒子で容易にコーティングすることができる。例えば、触媒およびそれらのセラミック基質への適用方法の議論に関しては、米国特許4,624,940および米国特許4,609,563を参照のこと。

【0025】

【実施例1】 ガラス繊維予備成型体を下記の如くして製造した。連続的フィラメントガラス繊維（オーエンス／コーニング・ファイバーガラス・コーポレーションから市販されているS-2CG75 1/0 1.0z636表示）からなる繊維を中心間の間隔が0.125インチ離れている48本の平行繊維の層中のピン枠の上に配置し、それと別に46本の平行繊維の層を隣接層中の繊維が互いに直角になるように同じ間隔で配置した。完成した予備成型体は450枚の繊維層を有しておりそして厚さは4.25インチであった。

【0026】 予備成型体およびその支持枠を、繊維を覆うのに十分な深さを有するセラミックスラリーの容器に入れた。スラリーは、64.7ポンドの脱イオン水および40.8グラムのHClを混合容器に充填することにより、製造された。この混合物を攪拌しながら、混合物に75ポンドのアルコア製のA-16アルミナ粉末を加えた。追加HClを用いてpHを約2.5に調節し、そしてクロロヒドロールアルミニウムクロロハイドレート溶液（レハイス・ケミカル・カンパニー）を加えた。混合物の温度を63℃に高め、約718グラムのMgClを加え、そして混合物を一夜攪拌した。混合物を次に必要となるまでガロン容器中に貯蔵した。使用前に、スラリーの粘度を蒸留水を用いて250センチボイズに調節した。予備成型体をスラリー中に45分間浸漬させた。予備成型体を除去し、そして水平位置で15分間にわたって排水させ、そして次にさらに60分間にわたり端を傾けた。後者の期間中に、予備成型体を30分後に180度回転させそしてその期間の終了時にさらに180度回転させ、予備成型体を一夜空気乾燥した。予備成型体を枠から除去し、そして6×5.5×3.75インチに切断し、厚さは乾燥工程中に減少した。予備成型体を排気炉中で700℃に1時間加熱し、室温に冷却し、そして浸漬、排水、乾燥および燃焼サイクルを繰り返した。

【0027】 第二の低温燃焼後に、予備成型体を非排気高温炉中で加熱した。温度を40分間にわたり800℃に高め、約10分間保ち、10℃/分の速度で1380℃に高め、1380℃に2時間保ち、5℃/分の速度で800℃に冷却し、次に200℃に任意に冷却し、その後予備成型体を炉から取り出し、そして自然に室温にさせた。

【0028】 構造体は0.535g/ccの最終的かさ密度および1平方インチ当たり65.5個の離れている溝のパターンを有していた。平均分子分析は、26.3%のSiO₂、68.95%のAl₂O₃、および4.4%のMgOであった。結晶性成分の分析結果は、27.5%のコージライト（インジアライト）、28%のコランダムおよび21.5%のムライトであった。全ての百分率は重量によるものである。

【0029】 本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0030】 1. 構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有する硬質セラミック構造体であり、該構造体は本質的に約20-40重量%のSiO₂、約3-6重量%のMgOおよび約54-77重量%のAl₂O₃からなっており、該酸化物類は約50-約90%の合計重量結晶性物質および残りの量の非晶質物質として存在しているが実質的に連続的非晶質繊維ではなく、該結晶性物質は約15-40%の合計重量コージライト、約15-35%の合計重量コランダム、および約10-30%の合計重量ムライトであり、全体にわたり微細亀裂を示している構造体。

【0031】 2. 構造体が本質的に25-30%のSiO₂、4-5%のMgOおよび60-70%のAl₂O₃からなっており、該酸化物類が75-80%の結晶性物質として存在し、該結晶性物質は25-30%のコージライト、25-30%のコランダムおよび20-30%のムライトである、上記1の構造体。

【0032】 3. 実質的に平面形である、上記1または2の構造体。

【0033】 4. 構造体が溝に対して垂直な複数の層を含んでおり、該層が溝方向に組成勾配を有している、上記1、2または3の構造体。

【0034】 5. 触媒でコーティングされている上記1-3の構造体から本質的に構成されている、触媒担体。

【0035】 6. 触媒でコーティングされている上記4の構造体から本質的に構成されている、触媒担体。

【0036】 7. 別個のガラス繊維を複数層に積層することにより予備成型体を製造して、一層中の繊維を隣接層中の繊維とほぼ平行にさせ且つ交差させそして別層中の繊維をほぼ平行にし且つ整列させて該予備成型体中に溝を規定し、該予備成型体をアルミナおよびアルミナ先駆体の混合物を用いて湿らせ、そしてその湿らせた予備成型体を加熱して別層中の平行繊維および隣接層中の交差繊維により規定されている空間をガラス繊維とアルミナとの相互作用により生じたセラミック物質で実質的に充填することからなる、構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有するセラミック構造体を製造する方法。

【0037】 8. ガラス繊維がホウ素化合物を含まず、そして最終的な加熱温度が少なくとも1380℃である、上記7の方法。

【0038】 9. 別個のアルミナ繊維を複数層に積層することにより予備成型体を製造して、一層中の繊維を隣接層中の繊維とほぼ平行にさせ且つ交差させそして別層中の繊維をほぼ平行にし且つ整列させて該予備成型体中に溝を規定し、該予備成型体をマグネシア原料を含有している水性シリカ源を用いて湿らせ、そしてその湿らせた予備成型体を加熱して別層中の平行繊維および隣接層

(6)

特開平4-227846

9

10

中の交差繊維により規定されている空間をシリカとアルミナの相互作用により生じたセラミック物質で実質的に充填することからなる、構造体全体にわたり複数の実質的に離れている溝を有するセラミック構造体を製造する方法。

【0039】10. 上記7、8または9の方法により製造された、硬質セラミック構造体。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の構造体の小部分を示している。

【図1】

